

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6:

| A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 99/47111

(43) Date de publication internationale:23 septembre 1999 (23.09.99)

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR99/00609

(22) Date de dépôt international:

A61K 7/48, 7/06

17 mars 1999 (17.03.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/03250

17 mars 1998 (17.03.98)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERREN, Nadia [FR/FR]; 29 bis, avenue du Panorama, F-92340 Bourg-la-Reine (FR). ROUX, Marie-Martine [FR/FR]; 13, place du Roussillon, F-91200 Athis-Mons (FR). FAVRE, Sophie [FR/FR]; 1, allée du Jura, F-94550 Chevilly-Larue (FR).
- (74) Mandataire: BREDEVILLE, Odile; L'Oréal D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

- (54) Title: USE OF A SILICONE SURFACTANT OF ALKYL-DIMETHICONE COPOLYOL TYPE FOR PREPARING SOLID WATER-IN-OIL COSMETIC EMULSIONS AND RESULTING SOLID WATER-IN-OIL EMULSIONS
- (54) Titre: UTILISATION D'UN TENSIO-ACTIF SILICONE DU TYPE ALKYLDIMETHICONE COPOLYOL POUR LA PREPARA-TION D'EMULSIONS COSMETIQUES SOLIDES EAU-DANS-HUILE ET EMULSIONS SOLIDES EAU-DANS-HUILE AINSI OBTENUES

$$CH_{3} - SI - O + SI - CH_{3}$$

$$CH_{3} - SI - O + SI - O + SI - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} + CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} +$$

(57) Abstract

The invention concerns the use of a silicone surfactant of alkyl-dimethicone polyol type of formula (I) wherein: PE = (-C2H4O)x (-C3H6O)y-H; x = 0 to 50; y = 0 to 30, x and y not being 0 simultaneously; y = 0 to 100; y = 0 to 200; y = 0 to 17 and y = 0 to 5, for preparing a solid water-in-oil emulsion, comprising an aqueous phase emulsified by said surfactant, in a fatty phase comprising at least an oil and at least a wax. The invention also concerns a solid water-in-oil type emulsion, in particular a non-transferring make-up base, as defined above.

#### (57) Abrégé

La présente invention concerne l'utilisation d'un tensio-actif siliconé de type alkyldiméthicone copolyol de Formule (I), dans laquelle: PE = (-C2H4O)x (-C3H6O)y - H, x = 0 à 50, y = 0 à 30, x et y n'étant pas simultanément 0, o = 1 à 100, m = 1 à 40, m = 1 à 200, p = 1 à 17 et q = 1 à 5. pour la préparation d'une émulsion solide eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse émulsionnée par ledit tensio-actif, dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire. L'invention concerne également une émulsion solide de type eau-dans-huile, en particulier un fond de teint sans transfert, telle que définie ci-dessus.

#### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaldjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	T.J	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanic		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	u	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Utilisation d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol pour la préparation d'émulsions cosmétiques solides eau-dans-huile et émulsions solides eau-dans-huile ainsi obtenues.

- La présente invention concerne l'utilisation d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol pour la préparation d'émulsions cosmétiques solides eau-dans-huile, ainsi que les émulsions cosmétiques solides eau-dans-huile, en particulier les fonds de teint.
- Dans le domaine cosmétique, les émulsions eau-dans-huile (E/H) sont couramment utilisées car elles permettent de former à la surface de la peau un film qui prévient la perte d'eau transépidermique et protège la peau des agressions extérieures.
- 15 Compte tenu des exigences des consommateurs vis-à-vis de ce type d'émulsions, qui doivent avoir en même temps une bonne qualité cosmétique qui se traduit en terme d'aspect, de texture et de facilité d'application, de bonnes propriétés protectrices, une bonne tenue, ainsi qu'une bonne résistance à la sueur et au sébum, il est très avantageux de pouvoir obtenir des émulsions présentant toutes ces propriétés sans présenter les inconvénients des émulsions E/H classiques.

Les émulsions solides du type fond de teint comprennent généralement des corps gras tels que des huiles et des cires solides, de l'eau et une phase particulaire généralement composée de charges et de pigments.

25

30

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent toutefois l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant une trace, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact, et notamment un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film sur la peau, d'où la nécessité de renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint.

Un autre inconvénient des compositions de l'art antérieur réside dans une mauvaise dispersion des pigments, conduisant à une émulsion qui n'est pas homogène.

5

15

20

25

30

La demande de brevet JP-A-03261707 décrit des compositions cosmétiques solides du type émulsion eau-dans-huile contenant des huiles de silicone, des cires solides et de l'eau, et renfermant également des poudres sphériques.

10 Les émulsifiants utilisés peuvent être des organopoly-siloxanes modifiés par des polyoxyalcoylènes comme les diméthicone copolyols.

Les émulsions solides obtenues, à savoir des fonds de teint, sont, non homogènes, grossières, d'aspect microscopique et macroscopique non conformes et les pigments ne sont pas bien dispersés.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients et propose une émulsion solide E/H homogène, dans laquelle les pigments, les colorants et les huiles sont bien dispersés, douce, glissante, ayant une très bonne tenue ainsi qu'une bonne persistance sur la peau.

La demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue qu'en utilisant un tensio-actif siliconé particulier du type alkyldiméthicone copolyol, en association avec au moins une huile et au moins une cire, on pouvait obtenir une émulsion solide eau-dans-huile présentant les caractéristiques recherchées et qui présente également l'avantage de ne pas transférer.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol dont la formule est indiquée ci-dessous, pour la préparation d'émulsions solides du type eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse émulsionnée par ledit tensio-actif dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire.

Un autre objet de l'invention est une émulsion cosmétique solide eau-danshuile, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse émulsionnée à l'aide d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol de formule indiquée ci-dessous, dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire.

L'invention a également pour objet un procédé de maquillage de la peau et/ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau et/ou sur le cuir chevelu une émulsion solide telle que définie ci-dessus.

La demanderesse a constaté que l'émulsion solide selon l'invention s'applique et s'étale facilement de façon homogène, présente de bonnes propriétés d'hydratation et de bonnes propriétés cosmétiques, car elle est douce et glissante. Le film obtenu présente également une texture légère et reste confortable à porter tout au long de la journée.

De plus, l'émulsion appliquée sur la peau présente l'avantage de ne pas migrer dans les plis de la peau et/ou les rides du visage.

20

5

10

15

L'émulsion selon l'invention présente une texture homogène. On peut ajouter à l'émulsion selon l'invention des additifs tout en conservant une émulsion stable. L'émulsion selon l'invention est donc compatible avec un grand nombre d'adjuvants cosmétiques.

25

Le tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol utilisé selon l'invention a pour formule :

dans laquelle:

10

٤

20 Et de préférence,

q = 1 à 5.

25

De tels tensio-actifs siliconés sont des produits commerciaux, et on peut citer à titre d'exemples les composés vendus sous les dénominations :

- "ABIL WE 09" par la Société GOLDSCHMIDT qui répond à la formule ci-30 dessus et pour lequel :

$$0 = 21$$

m = 4,

n = 73,

5 - "ABIL WS 08" et "ABIL EM 90", par la Société GOLDSCHMIDT,

- "218-1138", par la Société GENERAL ELECTRIC, qui répond à la formule cidessus et pour lequel

$$PE = (C_2H_4O)_{12}-H$$

10 o = 2

m = 8

n = 20

p = 9

q = 3.

15

On utilise de préférence le produit "ABIL WE 09", qui est un mélange de cétyldiméthicone copolyol (dénomination CTFA), de polyglycéryl-4 isostéarate et de laurate d'hexyle (33,3 % / 33,3 % /33,4 %).

20

30

Le tensio-actif siliconé alkyldiméthicone copolyol est utilisé à raison de 0,5 à 40% en poids sur la base du poids total de l'émulsion, et de préférence à raison de 2 à 12% en poids.

La phase grasse de l'émulsion solide selon l'invention comprend au moins une huile et au moins une cire.

L'émulsion selon l'invention comprend avantageusement 10 à 40 % en poids, et de préférence 18 à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, d'au moins une huile.

L'émulsion selon l'invention comprend de préférence au moins une huile de

silicone.

A titre d'exemples d'huiles de silicones utilisées dans l'invention, on peut citer :

 les silicones volatiles cycliques ayant de 3 à 8 atomes de silicium et de préférence 4 à 6, comme par exemple le cyclotétra-diméthylsiloxane, le cyclopentadiméthylsiloxane ou le cyclohexa-diméthylsiloxane;

- les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthyl-alkylsiloxane, tels que la "silicone FZ 3109", vendue par la Société UNION CARBIDE, qui est un cyclocopolymère diméthylsiloxane/méthyl

-octylsiloxane;

10

- les silicones volatiles linéaires ayant de 2 à 9 atomes de silicium, par exemple l'hexaméthyldisiloxane, l'hexylheptaméthyl-trisiloxane et l'octylheptaméthyltrisiloxane;
- 15 les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthyl-silyle, de préférence ceux dont la viscosité à 25°C est inférieure ou égale à 0,06 m²/s, parmi lesquels on peut citer les polydiméthylsiloxanes linéaires, et notamment ceux vendus sous la dénomination "DOW CORNING FLUID 200" par la Société DOW CORNING, et les alkylméthylpolysiloxanes tels que la cétyldiméthicone (dénomination CTFA);
  - les huiles de silicone phénylées.

Les huiles de silicones volatiles sont préférées pour être utilisées dans l'invention.

25

A titre d'huiles volatiles utilisées préférentiellement selon l'invention, on peut également citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les huiles isoparaffiniques volatiles en C8-C16 comme l'isododécane, l'isodécane et l'isohexadécane.

30

L'émulsion selon l'invention peut également contenir d'autres huiles et corps gras pâteux.

Les composés gras pâteux peuvent être définis à l'aide d'au moins l'une des propriétés physico-chimiques suivantes :

- une viscosité de 0,1 à 40 Pa.s, de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée à 40°C avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile MS-r3 ou MS-r4, à la fréquence de 60 Hz,
  - un point de fusion de 25-70°C, de préférence 25-55°C.
- Parmi les autres huiles pouvant être utilisées selon l'invention, on peut citer :
  - les huiles minérales telles que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline,
  - les huiles animales telles que le perhydrosqualène,

20

- les huiles végétales telles que les huiles d'abricot, de sésame, d'amande douce, de calophyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales telles que l'huile de germes de blé,
  - les esters ramifiés en C8-C16 comme le néopentanoate d'iso-hexyle,
  - les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule R1COOR2 dans laquelle R1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2 hexyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le propionate d'arachidyle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle; les esters de polyols comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylène glycol et les esters du pentaérythritol;
- les alcools gras ayant de 12 à 16 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2undécylpentadécanol, l'alcool oléique;

- les huiles fluorées parmi lesquelles on peut citer les perfluoropolyéthers comme les produits vendus sous la dénomination commerciale "FOMBLIN" par la société MONTEFLUOS, ainsi que les silicones fluorées telles que les trifluorométhyl (C1-C4) alkyl diméthicones, par exemple celle vendue sous la dénomination commerciale "X 22819" par la société SHIN ETSU; et - leurs mélanges.

5

10

15

20

25

30

De façon avantageuse, l'émulsion cosmétique selon l'invention comprend également 3 à 15 % en poids, et de préférence 3 à 10 % en poids, sur la base du poids total de l'émulsion, d'au moins une cire végétale, minérale, animale et/ou synthétique.

A titre de cires pouvant être utilisées selon l'invention, on peut citer les cires d'origine animale telles que la cire d'abeilles, le spermaceti, la cire de lanoline et les dérivés de lanoline, les cires végétales telles que la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricury, du Japon, le beurre de cacao ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires minérales, par exemple de paraffine, de vaseline, de lignite ou les cires microcristallines ou les ozokérites, les cires polyéthylène, lesquelles les cires de parmi synthétiques polytétrafluoroéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fisher-Tropsch ou encore les cires de silicone, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C telles que l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de palme hydrogénée, le suif hydrogéné, l'huile de coco hydrogénée et les esters gras concrets à 25°C comme le stéarate d'alkyle en C20-C40 vendu sous la dénomination commerciale "KESTER WAX K82H" par la société KOSTER KEUNEN.

Les cires de silicone utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des polysiloxanes linéaires substitués. On peut citer, par exemple, les cires de silicone polyéther, les alkyl ou alkoxy-diméthicones ayant de 16 à 45 atomes de carbone. On peut également citer les alkyl méthicones comme la C30-C45 alkyl méthicone vendue sous la dénomination commerciale "AMS

C 30" par DOW CORNING.

De préférence, on utilise une cire ou un mélange de cires apte à conférer à l'émulsion solide selon l'invention une force de pénétration supérieure ou égale à 50 grammes (g).

Dans la présente demande, cette force de pénétration est mesurée selon le protocole suivant : en fin de préparation de l'émulsion, cette dernière est coulée dans une coupelle et est maintenue 24 heures à 20° C. On mesure alors sur cette émulsion solide la force de pénétration à l'aide d'un appareil analyseur de texture de marque STEVENS, au mobile de mesure TA24, diamètre de 4 mm, à une vitesse de pénétration de 0,5 mm/s et à la profondeur de pénétration présélectionnée de 2 mm. La force de pénétration exprimée en grammes se lit sur l'appareil.

15

25

30

10

5

De préférence, on utilise une cire choisie parmi la cire de polyéthylène, l'huile de jojoba hydrogénée, l'ozokérite ou leurs mélanges.

De préférence encore, l'émulsion selon l'invention comprend de la cire de 20 polyéthylène. Encore plus préférentiellement, l'émulsion selon l'invention comprend un mélange de cire de polyéthylène et d'huile de jojoba hydrogénée.

La phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention peut représenter 0,5 à 60 % en poids du poids total de l'émulsion.

Elle peut comprendre de l'eau ou une eau florale telle que de l'eau de bleuet.

La phase aqueuse selon l'invention peut comprendre 0 à 14 % en poids de monoalcools inférieurs en C2-C6 et/ou de polyols tels que le glycérol, le butylèneglycol, l'isoprèneglycol et le propylèneglycol et des agents de stabilisation de l'émulsion, par exemple le chlorure de sodium, le dichlorure de

magnésium et le sulfate de magnésium.

5

10

15

20

25

30

En outre, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents épaississants dans des concentrations allant de préférence de 0 à 6% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre une phase particulaire qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans le domaine de la cosmétique et du maquillage. L'homme du métier veillera cependant à sélectionner ces composés pour un transfert minimum.

Les pigments peuvent être présents dans l'émulsion à raison de 0 à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence à raison de 2 à 20 %. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium et le carmin de cochenille.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Ces charges et nacres servent notamment à modifier la texture de la composition.

Les charges peuvent être présentes dans l'émulsion à raison de 0 à 25 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence 0 à 10 %. On peut citer notamment le talc, le mica, la silice, le kaolin, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, les poudres de Nylon (ORGASOL notamment) et de

polyéthylène, les microsphères de copolymères telles que l'Expancel (NOBEL INDUSTRIE), le Polytrap (DOW CORNING) et les microbilles de résine de silicone (Tospearl de TOSHIBA, par exemple).

Les nacres peuvent être présentes dans l'émulsion à raison de 0 à 20 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence de 2 à 15 %.

Les nacres utilisables selon l'invention sont par exemple le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth, ainsi que le mica titane coloré.

10

15

20

L'émulsion selon l'invention peut comprendre en outre tous additifs usuellement utilisés dans le domaine cosmétique, tels que des antioxydants, des colorants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des sphingolipides, des filtres solaires, des polymères liposolubles, notamment hydrocarbonés, tels que le polybutène, les polyalkylènes, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 15% en poids.

- Les émulsions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un produit cosmétique et notamment sous la forme d'un produit de maquillage, en particulier un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, ou un rouge à lèvres.
- 30 Elles peuvent également se présenter sous forme non colorée, contenant éventuellement des actifs cosmétiques.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Dans ces exemples, les quantités sont données en pourcentage de poids par rapport au poids total de la composition.

5

## **EXEMPLE 1:**

La Demanderesse a réalisé le fond de teint suivant :

10

## PHASE H

	- Huile de jojoba hydrogénée	5,6	%
	- Conservateur	0,3	%
15	- Cire de polyéthylène (PM : 500)	2,9	%
	- Cire de polytétrafluoroéthylène	7	%
	<ul> <li>Mélange de poly méthylcétyl diméthyl méthyl-</li> </ul>		
	siloxane oxyéthyléné oxypropyléné, isostéarate		
	polyglycérolé (4 moles) et laurate d'hexyle,		
20	vendu sous la dénomination "ABIL WE 09"		
	par la Société GOLDSCHMIDT	9	%
	SILICONE S		
25	<ul> <li>Cyclohexadiméthylsiloxane (viscosité : 8.10-6 m2/s)</li> </ul>	24,3	%
	PIGMENTS P		
	- Oxydes de fer	2,9	%
30	- Oxyde de titane	7,1	%

### PHASE E

	13 WO 99/47111	PCT/FI	R99/00609
5	<ul> <li>Eau déminéralisée stérilisée</li> <li>Propylèneglycol</li> <li>Conservateur</li> <li>Sulfate de magnésium, 7 H2O</li> </ul>	38,5 1 0,4 1	%
10	On pèse ensemble les composés de la phase H que l'on chauffe à Après homogénéisation, on la refroidit à 80 °C puis on additionne Les pigments P sont ensuite dispersés dans le mélange H+S. Après homogénéisation, on ajoute lentement la phase E, p chauffée à 80 °C, en agitant à l'aide d'un agitateur type l'onservant au cours de l'addition une température minimale de 75 On coule le produit et on obtient un fond de teint compact hos s'étale bien, qui conduit à un maquillage très naturel et très doux, une bonne tenue cosmétique et qui ne transfère pas.	la silico réalabl Moritz 5°C. emogèr	ement et en ne, qui
20	Cette composition a une force de pénétration, mesurée sur STEVENS comme décrit dans le texte ci-dessus, supérieure à 50		

20

## EXEMPLE 2 : COMPARATIF : Fond de teint selon l'Art antérieur

On a reproduit l'exemple 5 de la demande JP-A-03261707.

25

## PHASE H

	- Paraffine (cire minérale)	4	%
	- Mélange diméthicone copolyol, cyclopentasiloxane,		
30	eau (10/88/2), vendu sous la dénomination "Q2-3225 C"		
	par la Société DOW CORNING	30	%
	- Camphre	0,1	%

•	WO 99/47111	PCT/F	R99/00609
	- Menthol	0,1	%
	- Cellulose microcristalline	3	%
5	PIGMENTS P		
	- Dioxyde de titane enrobé de polydiméthylsiloxane	15	%
	- Oxyde de fer jaune enrobé de polydiméthylsiloxane	3	%
	- Oxyde de fer rouge enrobé de polydiméthylsiloxane	1	%
	- Oxyde de fer noir enrobé de polydiméthylsiloxane	0,2	%
10			
	PHASE E		
	- Eau	33	%
15	- Ethanol	5	%
	- Polyéthylèneglycol	5	%
	- p-hydroxybenzoate de méthyle	0,3	%

On prépare un fond de teint compact selon le mode opératoire ci-dessus.

On obtient un fond de teint de couleur hétérogène, qui est inhomogène, dont les pigments sont mal dispersés et qui est rêche et sec à l'application.

## 25 **EXEMPLE 3**:

La Demanderesse a réalisé les trois compositions A, B, et C suivantes, en faisant varier la nature de la cire :

## 30 PHASE H

- cire 6,3 %

	WO 99/47111	PCT/FR	99/00609
	- conservateur	0,3	%
	- Mélange de poly méthylcétyl diméthyl méthyl-		
	siloxane oxyéthyléné oxypropyléné, isostéarate		
	polyglycérolé (4 moles) et laurate d'hexyle,		
5	vendu sous la dénomination "ABIL WE 09"		
	par la Société GOLDSCHMIDT	9	%
	SILICONE S		
10	- Cyclohexadiméthylsiloxane (viscosité : 8.10-6 m2/s)	24,3	%
	PIGMENTS P		
	- Oxydes de fer	2,9	%
15	- Oxyde de titane	7,1	%
	PHASE E		
	- Eau déminéralisée stérilisée	38,5	%
20	- Propylèneglycol	1	%
	- Conservateur	0,4	%
	- Sulfate de magnésium, 7 H2O	1	%
	avec :		

Composition	Α	В	С
Nature de la cire	huile de jojoba hydrogénée	polyéthylène	carnauba
Force de pénétration (en g)	74	101	11
Aspect après coulage à chaud	solide non lisse	solide	mou
Observation au microscope	émulsion fine mais pas très régulière	émulsion fine régulière	petits cristaux

Ces trois émulsions ont été préparées comme dans l'exemple 1. La force de pénétration a été mesurée sur un appareil STEVENS comme décrit dans le texte ci-dessus.

5

L'émulsion C qui ne comprend que de la cire de carnauba ne permet pas d'obtenir une composition suffisamment solide.

#### REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un tensio-actif siliconé de type alkyl-diméthicone copolyol de

#### 5 formule:

$$CH_{3} - Si - O = \begin{cases} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ Si - O & Si - O \end{cases}$$

$$CH_{3} - Si - O = \begin{cases} CH_{3} & CH_{3} \\ Si - O & Si - CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \end{cases}$$

$$CH_{3} - CH_{3} = CH_{3}$$

15

dans laquelle:

PE = (-C2H4O)x (-C3H6O)y - H,
x = 0 à 50,
y = 0 à 30, x et y n'étant pas simultanément 0,
o = 1 à 100,
m = 1 à 40,
n = 1 à 200,
p = 1 à 17 et
q = 1 à 5.

pour la préparation d'émulsions solides eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse émulsionnée par ledit tensio-actif dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que :

o = 1 à 25, 5 m = 1 à 10, n = 1 à 100.

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que :

10 o = 21, m = 4, n = 73,

25

30

- 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le tensio-actif
  siliconé est un mélange de cétyldiméthicone copolyol, de polyglycérol-4 isostéarate et de laurate d'hexyle.
- 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le tensio-actif siliconé alkyldiméthicone copolyol est utilisé à raison
  de 0,5 à 40% et de préférence 2 à 12% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.
  - 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une huile de silicone.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est choisie parmi les silicones volatiles cycliques ayant de 3 à 8 atomes de silicium, les silicones volatiles linéaires ayant de 2 à 9 atomes de silicium, les cyclocopolymères diméthylsiloxane/ méthylalkyl-siloxane, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthyl-silyle et les huiles de silicone phénylées.

8. Utilisation selon la revendication 6 ou 7, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est une huile de silicone volatile.

- Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'huile de
   silicone volatile est choisie parmi le cyclotétradiméthyl-siloxane, le cyclopentadiméthylsiloxane, le cyclohexadiméthyl-siloxane, l'hexaméthyldisiloxane, l'hexylheptaméthyltrisiloxane et l'octylheptaméthyltrisiloxane.
- 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une isoparaffine volatile.
  - 11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'isoparaffine volatile est une isoparaffine en C8-C16 choisie parmi l'isododécane, l'isodécane et l'isohexadécane.

15

20

- 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la phase grasse de l'émulsion solide eau-dans- huile comprend en outre des huiles minérales, des huiles d'origine animale, des huiles végétales, des esters ramifiés en C8-C16, des esters et éthers de synthèse, des esters hydroxylés, des esters de polyols, des alcools gras, des huiles fluorées et leurs mélanges.
- 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée
  25 par le fait que les huiles sont utilisées à raison de 10 à 40% et de préférence de 18 à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.
  - 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire ou un mélange de cires apte à conférer à l'émulsion une force de pénétration supérieure ou égale à 50 grammes.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisée par le fait que la cire est choisie parmi les cires végétales, minérales, animales, synthétiques, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les esters gras concrets à 25°C et leurs mélanges.

5

15

20

- 16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que la cire est choisie parmi la cire de polyéthylène, l'huile de jojoba hydrogénée, l'ozokérite ou leurs mélanges.
- 17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que la cire est un mélange de cire de polyéthylène et d'huile de jojoba hydrogénée.
  - 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que les cires sont utilisées à raison de 3 à 15 % et de préférence de 3 à 10 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.
    - 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que la phase grasse de l'émulsion solide eau-dans-huile contient en outre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges sélectionnés pour un transfert minimum.
    - 20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que la phase aqueuse représente 0,5 à 60 % du poids total de l'émulsion.
    - 21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que la phase aqueuse comprend de l'eau ou une eau florale, 0 à 14 % en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse de monoalcools inférieurs en C2-C6 et/ou de polyols et 0 à 6% en poids par rapport au poids total de l'émulsion d'un agent épaississant.

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, d'un tensioactif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol de formule indiquée à l'une des revendications 1 à 4, pour l'obtention d'un produit de maquillage et notamment d'un fond de teint compact sans transfert.

5

23. Emulsion cosmétique solide, du type eau-dans-huile, caractérisée par le fait qu'elle comporte une phase aqueuse émulsionnée à l'aide d'un tensio-actif siliconé de type alkyldiméthicone copolyol de formule :

10

$$CH_{3} - Si - O + Si - O + Si - O + Si - O + CH_{3} + C$$

20

15

#### dans laquelle:

dans une phase grasse contenant au moins une huile et au moins une cire.

24. Emulsion selon la revendication 23, caractérisée par le fait que :

5

o = 1 à 25,

m = 1 à 10,

n = 1 à 100.

10 25. Emulsion selon la revendication 24, caractérisée par le fait que :

0 = 21

m = 4

n = 73.

15

- 26. Emulsion selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le tensioactif siliconé est un mélange de cétyldiméthicone copolyol, de polyglycéryl-4 isostéarate et de laurate d'hexyle.
- 27. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,5 à 40 % et de préférence 2 à 12 % en poids de tensio-actif siliconé alkyldiméthicone copolyol, sur la base du poids total de l'émulsion.
- 28. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une huile de silicone.
  - 29. Emulsion selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est choisie parmi les silicones volatiles cycliques ayant de 3 à 8 atomes de silicium, les silicones volatiles linéaires ayant de 2 à 9 atomes de silicium, les cyclocopolymères diméthylsiloxane/ méthylalkylsiloxane, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthyl-silyle et les huiles de

silicone phénylées.

30. Emulsion selon la revendication 28 ou 29, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est une huile de silicone volatile.

5

- 31. Emulsion selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'huile de silicone volatile est choisie parmi le cyclotétradiméthyl-siloxane, le cyclopentadiméthylsiloxane, le cyclohexadiméthylsiloxane, l'hexaméthyldisiloxane, l'hexylhepta-méthyltrisiloxane et l'octylhepta-méthyltrisiloxane.
- 32. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une isoparaffine volatile.
- 15 33. Emulsion selon la revendication 32, caractérisée par le fait que l'isoparaffine volatile est une isoparaffine en C8-C16 choisie parmi l'isododécane, l'isodécane et l'isohexadécane.
- 34. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 33, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend en outre des huiles minérales, des huiles d'origine animale, des huiles végétales, des esters ramifiés en C8-C16, des esters et éthers de synthèse, des esters hydroxylés, des esters de polyols, des alcools gras, des huiles fluorées et leurs mélanges.
- 25 35. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 34, caractérisée par le fait qu'elle contient 10 à 40 % et de préférence 18 à 30 % en poids d'huile(s), sur la base du poids total de l'émulsion.
- 36. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 35, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire ou un mélange de cires apte à conférer à l'émulsion une force de pénétration supérieure ou égale à 50 grammes.

- 37. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 36, caractérisée par le fait que la cire est choisie parmi les cires minérales, animales, végétales, synthétiques, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les esters gras concrets à 25°C et leurs mélanges.
- 38. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 37, caractérisée par le fait que la cire est choisie parmi la cire de polyéthylène, l'huile de jojoba hydrogénée, l'ozokérite ou leurs mélanges.

10

25

30

- 39. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 38, caractérisée par le fait que la cire est un mélange de cire de polyéthylène et d'huile de jojoba hydrogénée.
- 40. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 39, caractérisée par le fait qu'elle contient 3 à 15 % et de préférence 3 à 10 % en poids de cire(s), sur la base du poids total de l'émulsion.
- 41. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 40, caractérisée 20 par le fait que la phase grasse comprend en outre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges sélectionnés pour un transfert minimum.
  - 42. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 41 caractérisée par le fait que la phase aqueuse représente 0,5 à 60 % du poids total de l'émulsion.
  - 43. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 42, caractérisée par le fait que la phase aqueuse comprend de l'eau ou une eau florale, 0 à 14 % en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse, de monoalcools inférieurs en C2-C6 et/ou de polyols et 0 à 6 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion d'un agent épaississant, ainsi qu'éventuellement des agents de stabilisation de l'émulsion.

25

44. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 43, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les antioxydants, les colorants, les parfums, les huiles essentielles, les conservateurs, les actifs cosmétiques, les hydratants, les vitamines, les sphingolipides, les filtres solaires et les polymères liposolubles.

5

- 45. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 44, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un produit de maquillage, et notamment un fond de teint compact sans transfert.
- 46. Procédé de maquillage de la peau et/ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou le cuir chevelu une émulsion solide telle que définie dans l'une quelconque des revendications 23 à 45.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In attornal Application No
PCT/FR 99/00609

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/48 A61K7/06		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	;
	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	on symbols)	
Documental	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields so	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 595 683 A (OREAL)  4 May 1994 (1994-05-04) page 6, line 26-58 page 7, line 4-9 page 7, line 40-58 page 8, column -12 page 8, line 48-58 page 9, line 31,32 - line 47-49 examples 29,32	· -/	1-9, 12-46
	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing d "L" docume which craatior "O" docume other r "P" docume later th	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) on the special reason (as specified) on the special reason (see special reason (	T* later document published after the Interest or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention  "X* document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y* document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or ments, such combination being obvior in the art.  "&* document member of the same patent  Date of mailing of the international sea	the application but appropriate the service of the
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Authorized officer Sierra Gonzalez	M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. tational Application No PCT/FR 99/00609

C (Cominio	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PC1/FR 99/00009
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
x	D. G. KRZYSIK: "A New Silicone Emulsifier For Water-in-Oil Systems" DRUG COSMET. IND., vol. 146, no. 4, 1990, XP002090584  pages 28, 30, 35, 79, 81 page 30, left-hand column, paragraph 4 page 35, left-hand column, last last page 79, left-hand column, last paragraph	1-3,5, 12-15, 19-23, 34-37, 41-46
A	F. BATTIONI: "Dalle emulsioni A/O alle emulsioni A/S e viceversa" IL PRODOTTO CHIMICO, vol. 28, no. 3, 1987, page 32-34 XP002090585 the whole document	1-46
Α	EP 0 374 332 A (SHISEIDO CO LTD) 27 June 1990 (1990-06-27) the whole document	1-46
<b>A</b>	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 March 1992 (1992-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 91163, TAKADA, SUSUMU ET AL: "Solid-type water-in-oil emulsion cosmetics containing silicone oils, waxes, and spherical powders" XP002090586 cited in the application abstract & JP 03 261707 A (SHISEIDO CO., LTD., JAPAN)	1-46

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

tr .atlonal Application No PCT/FR 99/00609

Patent document cited in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0595683	A	04-05-1994	FR	2696931 A	22-04-1994
			AT	152604 T	15-05-1997
			CA	2108912 A	22-04-1994
			DE	69310477 D	12-06-1997
			DE	69310477 T	21-08-1997
			ES	2101266 T	01-07-1997
			JP	6233928 A	23-08-1994
			US	5851539 A	22-12-1998
EP 0374332	Α	27-06-1990	DE	3877967 A	11-03-1993
			JP	1079104 A	24-03-1989
			JP	2691729 B	17-12-1997
			us	5362482 A	08-11-1993
JP 3261707	Α	21-11-1991	NONE		~

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No PCT/FR 99/00609

A. CLASSE CIB 6	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE A61K7/48 A61K7/06		
Selon la clas	esification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific	cation nationale et la CIB	
	IES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentat CIB 6	tion minimate consultée (système de classification survi des symboles d A61K	de classement)	
Documentat	tion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents relèvent des domaines s	ur lesqueis a porté la recherche
Base de dor	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (i	nom de la base de données, et si réalisab	le, termes de recherche utilisés)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie '	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 595 683 A (OREAL) 4 mai 1994 (1994-05-04) page 6, ligne 26-58 page 7, ligne 4-9 page 7, ligne 40-58 page 8, colonne -12 page 8, ligne 48-58 page 9, ligne 31,32 - ligne 47-49 exemples 29,32	) /	1-9, 12-46
X Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de bre	evets sont indiqués en annexe
"A" docume consid. "E" docume ou apriorité autre consider ou comme ex "O" docume ex "P" docume	ent définissant l'état général de la technique, non éré comme particulièrement pertinent unt antérieur, mais publié à la date de dépôt international es cette date in pouvant leter un doute sur une revendication de lou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	document uitérieur publié après la date de priorite et n'appartenenant pa technique pertinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'il document particulièrement pertinent; l'il étre considérée comme nouvelle ou c' occument particulièrement pertinent; l'in ne peut être considérée comme implications de l'indice de la même fait d'indice de la même fait d'indice de la même fait de l'indice de la même fait de l'indice de la même fait de la même fait de l'indice de la même fait de la même fait de la même fait de la même fait de l'indice de l'indi	is à l'état de la imprendre le principe imprendre le principe invention revendiquée ne peut comme impliquant une activité insidéré isolément invention revendiquée quant une activité inventive ou plusieurs autres implinaison étant évidente
Date à laque	elle la recherche internationale a eté effectivement achevée	Date d'expedition du present rapport d	de recherche internationale
10	6 juillet 1999	27/07/1999	
Nom et adre	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Fonctionnaire autorisé Sierra Gonzalez,	M
Í	Fax: (+31-70) 340-3016	[ J.	• •

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di ide Internationale No PCT/FR 99/00609

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie	lidentification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
X	D. G. KRZYSIK: "A New Silicone Emulsifier For Water-in-Oil Systems" DRUG COSMET. IND., vol. 146, no. 4, 1990, XP002090584  pages 28, 30, 35, 79, 81 page 30, colonne de gauche, alinéa 4 page 35, colonne de gauche, dernière dernière page 79, colonne de gauche, dernier alinéa	1-3,5, 12-15, 19-23, 34-37, 41-46
A	F. BATTIONI: "Dalle emulsioni A/O alle emulsioni A/S e viceversa" IL PRODOTTO CHIMICO, vol. 28, no. 3, 1987, page 32-34 XP002090585 le document en entier	1-46
A	EP 0 374 332 A (SHISEIDO CO LTD) 27 juin 1990 (1990-06-27) 1e document en entier	1-46
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 10, 9 mars 1992 (1992-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 91163, TAKADA, SUSUMU ET AL: "Solid-type water-in-oil emulsion cosmetics containing silicone oils, waxes, and spherical powders" XP002090586 cité dans la demande abrégé & JP 03 261707 A (SHISEIDO CO., LTD., JAPAN)	1-46

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brovets

c .nde internationale No PCT/FR 99/00609

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Oate de publication
EP 0595683	Α	04-05-1994	FR	2696931 A	22-04-1994
			AT	152604 T	15-05-1997
			CA	2108912 A	22-04-1994
			DE	69310477 D	12-06-1997
			DE	69310477 T	21-08-1997
			ES	2101266 T	01-07-1997
		•	JP	6233928 A	23-08-1994
			US	5851539 A	22-12-1998
EP 0374332	Α	27-06-1990	DE	3877967 A	11-03-1993
			JP	1079104 A	24-03-1989
			JP	2691729 B	17-12-1997
			US	5362482 A	08-11-1993
JP 3261707	Α	21-11-1991	AUCUN		